



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 08 360 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/37

②① Aktenzeichen: P 44 08 360.2
②② Anmeldetag: 14. 3. 94
②③ Offenlegungstag: 21. 9. 95

DE 44 08 360 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Greger, Manfred, Dr., 40559 Düsseldorf, DE; Jacobs,
Jochen, Dr., 42349 Wuppertal, DE; Kühne, Norbert,
42781 Haan, DE; Schambil, Fred, Dr., 40789
Monheim, DE; Aßmann, Georg, Dr., 41363 Jüchen,
DE; Bauer, Volker, Dr., 40589 Düsseldorf, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung schmutzlösender Granulate

⑤⑦ Bei schmutzablösevermögenden Polymeren, welche Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthalten und bei Raumtemperatur fest sind, sollte die Einarbeitbarkeit in feste Wasch- und Reinigungsmittel verbessert werden. Dies gelingt durch ein Verfahren zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, welche derartiges Polymer und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, im wesentlichen dadurch, daß man ein schmutzablösevermögendes Polymer, welches Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthält, auf eine Temperatur erwärmt, bei welcher es eine Viskosität unter 5000 mPas aufweist und die Polymerschmelze auf das feinteilige Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer bei einer Mischungstemperatur, die mindestens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, oder auf eine Wirbelschicht des Trägermaterials bei einer Mischungstemperatur, die höchstens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, aufbringt.

DE 44 08 360 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, welche ein schmutzablösevermögendes Polymer und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, und die Verwendung derartig hergestellter Granulate zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe, die aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DE 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DE 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DE 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasischen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. Das europäische EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält.

Bei bekannt guter Wirksamkeit der genannten Verbindungen beziehungsweise Verbindungsklassen weisen die in der Regel bei Raumtemperatur festen Substanzen jedoch Nachteile bezüglich ihrer Einarbeitbarkeit in feste Wasch- oder Reinigungsmittel auf. Ein bevorzugtes Herstellverfahren für derartige Mittel besteht in der Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlammung ihrer Bestandteile. Die Mitversprühung der genannten schmutzablösevermögenden Substanzen und ihre vorhergehende Einarbeitung in die wäßrige Aufschlammung verbietet sich in der Regel wegen der Al-

kalität dieser Aufschlammung, bei der die genannten schmutzablösevermögenden Substanzen wegen ihrer Esterfunktionen normalerweise nicht ausreichend stabil sind. Daher ist zum Beispiel in der US-amerikanischen Patentschrift US 4 569 772 vorgeschlagen worden, eine Schmelze der schmutzablösevermögenden Verbindung, die dort zusätzlich durch Polyacrylat stabilisiert wurde, sprühzukühlen oder nach dem Abkühlen zu vermahlen und die so erzeugten Partikel Waschmitteln beizumischen. Wegen der nur in geringen Mengen im fertigen Mittel erforderlichen Anteile solcher Partikel macht das homogene Einmischen in feste Waschmittel jedoch Schwierigkeiten. In der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 wird daher vorgeschlagen, eine Lösung beziehungsweise Dispersion von schmutzablösevermögendem Wirkstoff in nichtionischem Tensid auf ein buildertaugliches Waschmittelteilchen aufzusprühen. Bei dieser Vorgehensweise gelangt man zu Mitteln, welche in jedem Fall nichtionisches Tensid enthalten müssen, was die Rezepturfreiheit einschränkt. Überdies besteht die Gefahr des Zusammenklebens der besprühten Teilchen durch das an ihrer Oberfläche befindliche, einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisende nichtionische Tensid.

Gegenstand der Erfindung, mit der diese Nachteile vermieden werden sollen, ist ein Verfahren zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, die ein schmutzablösevermögendes Polymer und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein bei Raumtemperatur festes schmutzablösevermögendes Polymer, welches Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthält, auf eine Temperatur erwärmt, bei der es eine Viskosität unter 5000 mPas aufweist und die tensidfreie Polymerschmelze auf das feinteilige Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer bei einer Mischungstemperatur, die mindestens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, oder auf eine Wirbelschicht des Trägermaterials bei einer Mischungstemperatur, die höchstens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, aufbringt.

In der Regel ist es möglich, ein im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzendes Polymer auf eine Temperatur, beispielsweise 150°C, zu erwärmen, bei der es sehr dünnflüssig wird, beispielsweise eine Viskosität von nur 5 mPas bis 10 mPas aufweist. Vorzugsweise wird das Polymer auf eine solche Temperatur erwärmt, bei der es eine Viskosität im Bereich von 10 mPas bis 4500 mPas, insbesondere von 50 mPas bis 2000 mPas, aufweist. Normalerweise werden diese Viskositätsbereiche bei Temperaturen von höchstens etwa 50°C über der Erweichungstemperatur des Polymers erreicht. Die Viskosität kann nach üblichen Methoden, beispielsweise mit Hilfe eines Schubspannungskontrollierten Plattenviskosimeters oder eines Rotationsviskosimeters (Schergeschwindigkeit 10 s^{-1} bis 100 s^{-1}) ermittelt werden.

Die Erweichungstemperatur des Polymers, die nach bekannten Methoden, beispielsweise mittels DSC bestimmt werden kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 40°C bis 80°C. Vorzugsweise besitzen die Polymere Molmassen im Bereich von 600 bis 100 000. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise solche schmutzablösevermögende Polymere eingesetzt, die Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen in Molverhältnissen von 9 : 1 bis 1 : 9 enthalten. Andere Monomereinheiten, beispielsweise Propylenglykol, Polypropylenglykol, Alkylen- oder Alkylendicarbonsäuren, Isophthalsäure, carboxy- oder sulfosubstituierte Phthalsäureisomere können im schmutz-

ablösevermögenden Polymer enthalten sein. Auch endgruppenverschlossene Derivate, das heißt Polymere, die weder freie Hydroxylgruppen noch freie Carboxylgruppen aufweisen, sondern beispielsweise C₁-4-Alkylgruppen tragen oder mit einbasigen Carbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure oder Sulfbenzoesäure, endständig verestert sind, können im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Geeignet sind auch die aus EP 241 985 bekannten Polyester, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind, die in EP 253 567 eingesetzten Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt, die aus EP 272 033 bekannten, zumindest anteilig durch C₁-4-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossenen Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxo-ethylenterephthalat-Einheiten, die in EP 274 907 genannten sulfoethyl-endgruppenverschlossenen terephthalhaltigen Soil-release-Polyester, die durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen hergestellten Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C₂-4-Glykol-Einheiten der EP 357 280, die aus EP 398 133 bekannten kationischen Soil-release-Polyester mit Amin-, Ammonium- und/oder Aminoxid-Gruppen und die kationischen Soil-release-Polyester mit ethoxylierten, quaternierten Morpholin-Einheiten der EP 398 137. Gleichfalls geeignet sind Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50 : 50 bis 90 : 10 beträgt und deren Einsatz in Waschmitteln in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben ist, sowie Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2 : 1 bis 6 : 1 beträgt, die gemäß DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden können.

Das schmutzablösevermögende Polymer kann in Abmischung mit geringen Mengen weiterer Substanzen, zum Beispiel Gewebeweichmachern, Silikonen, Oxidationsinhibitoren und/oder Verfärbungsinhibitoren, im erfindungsgemäßen Verfahren aufgebracht werden, wobei wesentlich ist, daß die Beimischungen bei der gewünschten Verfahrenstemperatur die Viskosität der dann vorliegenden Mischung nicht über den oben angegebenen Grenzwert erhöht. Die Beimischungen sind daher bei der Temperatur, auf die das Polymer vor dem Versprühen gebracht wird, entweder flüssig oder homogen im schmutzablösevermögenden Polymer gelöst. Ihr Anteil, bezogen auf die Mischung, beträgt vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%.

Als Träger kommen sehr feinpulvrige Materialien mit Durchmessern im Mikrometerbereich, beispielsweise Zeolithe in Waschmittelqualität, aber auch grobere Materialien mit Durchmessern bis in den Millimeterbereich, beispielsweise sprühetrocknete Waschmittel beziehungsweise Waschmittelvorprodukte, in Betracht. Vorzugsweise werden Trägermaterialien mit einem

mittleren Korndurchmesser im Bereich von 2 µm bis 1,5 mm, insbesondere von 3 µm bis 10 µm oder von 0,1 mm bis 1 mm, eingesetzt. Die Natur des Trägermaterials ist nicht kritisch, sofern es bei der Mischungstemperatur stabil ist. Vorzugsweise werden Substanzen eingesetzt, die übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sind. In Frage kommen insbesondere Alkalisulfate, Alkalicarbonate, Alkalisilikate, die amorph oder kristallin vorliegen können, Alkalialumosilikate, die ebenfalls amorph oder kristallin vorliegen können, aber auch organische Substanzen, wie Alkalicitrate, und deren Mischungen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird unter Einsatz eines verdichtenden Mischers, insbesondere eines schnelldrehenden Mischers, wie zum Beispiel Lödige®- oder Drais®-Mischern, bei einer Mischungstemperatur, welche 5°C bis 30°C über der Erweichungstemperatur des Polymers liegt, insbesondere einer Mischungstemperatur im Bereich von 45°C bis 70°C, durchgeführt, wobei man ohne weiteres Granulate mit einem Schüttgewicht im Bereich von 650 g/l bis 900 g/l erhält. Bei dieser Verfahrensvariante ist es möglich, daß das schmutzablösevermögende Polymer zumindest anteilsweise in das körnige Trägermaterial eindringt und sich normalerweise nicht vollständig an der Oberfläche des entstehenden Granulats befindet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugt man in einer dafür geeigneten Vorrichtung eine Wirbelschicht des feinteiligen Trägermaterials und sprüht das erwärmte und geschmolzene Polymer auf dieses auf, wobei durch geeignete Kühlungsmaßnahmen, im einfachsten Fall durch Einsatz von Kaltluft als Trägergas für die Wirbelschicht, die Mischungstemperatur auf höchstens die Erweichungstemperatur des Polymers eingestellt wird. Vorzugsweise liegt dabei die Mischungstemperatur 40°C bis 2°C unterhalb der Erweichungstemperatur des Polymers, insbesondere bei 10°C bis 60°C. Bei dieser Verfahrensvariante wird ein schnelles Abkühlen und Erstarren des Polymer-Trägermaterial-Gemisches bewirkt, so daß in der Regel ein grobkörnigeres Produkt mit dem Polymer überwiegend an der Oberfläche entsteht, welches gewünschtenfalls gemahlen werden kann. Normalerweise beträgt die Schüttdichte des so hergestellten Granulats etwa 350 g/l bis 600 g/l.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren gelingt es problemlos, riesel- und schütffähige, nicht klebende Granulate mit hohem Gehalt an schmutzablösevermögendem Polymer herzustellen. Bezogen auf entstehendes Granulat bringt man vorzugsweise 25 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Polymerschmelze auf das Trägermaterial auf.

Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Granulat wird zur Herstellung fester, insbesondere pulverförmiger, aber auch tablettenförmiger Wasch- und Reinigungsmittel verwendet. Im einfachsten Fall wird es den übrigen als Pulver vorliegenden Komponenten zugemischt, kann aber auch in Abmischung mit diesen in bekannter Weise nachverdichtet beziehungsweise extrudiert werden.

Beispiele

Beispiel 1

Ein schmutzablösevermögendes Ethylenterephthalat-Polyoxyethylenterephthalat-Polymer (Velvetol® 251C,

Hersteller Rhone-Poulenc) wurde auf ca. 105°C erwärmt und auf ein in einem Lödige®-Mischer mit eingeschaltetem Zerkacker vorgelegtes sprühtrocknetes Na-Alumosilikat (Wessalith® P, Hersteller Degussa) aufgebracht. Man erhielt ein frei rieselfähiges feinkörniges Granulat (Schüttdichte 660 g/l), das einen Polymergehalt von 33 Gew.-% besaß.

Beispiel 2

Eine Wirbelschicht aus Natriumcarbonat-Partikeln (durch Kaltluft in Bewegung gehalten) wurde mit dem in Beispiel 1 verwendeten Polymer besprüht. Das Trägermaterial und das Polymer wurden ständig der Anlage zugeführt und über ein Fallrohr wurden die gebildeten Granulate (Polymergehalt ca. 50 Gew.-%) abgezogen. Das schütt- und rieselfähige Granulat besaß ein Schüttgewicht von ca. 450 g/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, welche ein schmutzablösevermögendes Polymer und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein bei Raumtemperatur festes schmutzablösevermögendes Polymer, welches Ethylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Gruppen enthält, auf eine Temperatur erwärmt, bei welcher es eine Viskosität unter 5000 mPas aufweist und die Polymerschmelze auf das feinteilige Trägermaterial in einem verdichtenden Mischer bei einer Mischungstemperatur, die mindestens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, oder auf eine Wirbelschicht des Trägermaterials bei einer Mischungstemperatur, die höchstens so hoch wie die Erweichungstemperatur des Polymers ist, aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man, bezogen auf entstehendes Granulat, 25 Gew.-% bis 75 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% Polymerschmelze auf das Trägermaterial aufbringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymer auf eine solche Temperatur erwärmt, bei der es eine Viskosität im Bereich von 10 mPas bis 4500 mPas, insbesondere von 50 mPas bis 2000 mPas, aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymer mit einer Molmasse im Bereich von 600 bis 100 000 einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man es unter Einsatz eines verdichtenden Mixers bei einer Mischungstemperatur, welche 5°C bis 30°C über der Erweichungstemperatur des Polymers liegt, insbesondere einer Mischungstemperatur im Bereich von 45°C bis 70°C, durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man einen schnelldrehenden Mischer, insbesondere einen Lödige®- oder Drais®-Mischer, einsetzt, und Granulate mit einem Schüttgewicht im Bereich von 650 g/l bis 900 g/l erhält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerschmelze auf eine Wirbelschicht des Trägermaterials bei einer Mischungstemperatur, die 40°C bis

2°C unterhalb der Erweichungstemperatur des Polymers, insbesondere bei 10°C bis 60°C liegt, aufbringt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schüttdichte des so hergestellten Granulats etwa 350 g/l bis 600 g/l beträgt.

9. Verwendung von schütt- und rieselfähigen granularen Waschmittelbestandteilen, welche ein schmutzablösevermögendes Polymer und ein feinteiliges Trägermaterial enthalten, zur Herstellung fester, insbesondere pulverförmiger Wasch- und Reinigungsmittel.